

PAT-NO: JP403198338A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03198338 A  
TITLE: FORMING METHOD OF VAPOR GROWTH FILM AND  
SEMICONDUCTOR  
DEVICE  
PUBN-DATE: August 29, 1991

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
MAEDA, KAZUO  
TOKUMASU, TOKU  
NISHIMOTO, HIROKO

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
KK HANDOTAI PROCESS KENKYUSHO N/A

APPL-NO: JP01339071  
APPL-DATE: December 27, 1989  
INT-CL (IPC): H01L021/316

ABSTRACT:

PURPOSE: To facilitate manufacturing management, increase film quality of constant deposition rate, and improve coverage and the like in a level-difference part, by making polysiloxane compound and the like containing two or more silicon-oxygen bonds react with ozone.

CONSTITUTION: In the case of forming an  $\text{SiO}_{2\text{</SB>}}$  film, the formation is performed by making polysiloxane compound containing two or more silicon-oxygen bonds react with ozone. That is, by opening valves 4a-4d, OMCTS gas is supplied via  $\text{O}_{3\text{</SB>}}$  gas and carrier gas  $\text{N}_{2\text{</SB>}}$ , and the  $\text{SiO}_{2\text{</SB>}}$  film is formed on the wafers 22a, 22b. Also in the case of forming a

PSG film,  
a BSG film, a BPSG film, etc., the polysiloxane compound containing  
two or more  
silicon-oxygen bonds, gas containing impurities like phosphorus,  
boron, etc.,  
and ozone are supplied by operating the valves 4a-4b, and formation  
is  
performed as the result of reaction. Thereby manufacturing process  
management  
is facilitated, the decrease of yield is prevented, the reliability  
of a device  
is improved in the manner in which the film quality is made dense and  
the water  
absorption properties are decreased, and the disconnection of wirings  
can be  
reduced.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-198338

⑤ Int.Cl.<sup>9</sup>

H 01 L 21/316

識別記号

X

庁内整理番号

6940-5F

④ 公開 平成3年(1991)8月29日

審査請求 有 請求項の数 4 (全8頁)

④ 発明の名称 気相成長膜の形成方法および半導体装置

② 特 願 平1-339071

② 出 願 平1(1989)12月27日

⑦ 発 明 者 前 田 和 夫 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内  
⑦ 発 明 者 徳 増 徳 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内  
⑦ 発 明 者 西 本 裕 子 東京都港区港南2-13-29 株式会社半導体プロセス研究所内  
⑦ 出 願 人 株式会社半導体プロセス研究所 東京都港区港南2-13-29

明 細 書

または、

1. 発明の名称

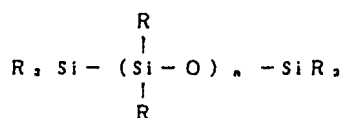
気相成長膜の形成方法および半導体装置

2. 特許請求の範囲

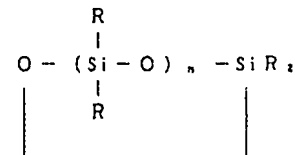
(1) シリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物とオゾンとを反応させてSiO<sub>2</sub>膜を形成することを特徴とする気相成長膜の形成方法。

(2) シリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物と、リンまたはボロン等の不純物含有ガスと、オゾンとを反応させて、PSG膜、BSC膜、BPSG膜等を形成することを特徴とする気相成長膜の形成方法。

(3) 請求項1または2記載のシリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物は、



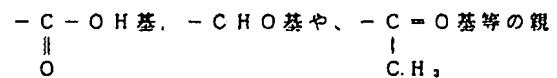
で表された鎖状シロキサン化合物、



で表された環状シロキサン化合物であることを特徴とする気相成長膜の形成方法。

ここで、Rはアルキル基を主体とする基を示し、かつRは1つの化合物内で異なってもよい。

但し、該R中には、-OH基、-H基、



水性の基は含まない。

(4) 請求項1のSiO<sub>2</sub>膜または請求項2のPSG膜、BSC膜、BPSG膜等が、平坦化用膜、層間絶縁膜またはカバー絶縁膜として形成されていることを特徴とする半導体装置。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は、気相成長膜の形成方法および半導体装置に関し、更に詳しく言えば気相成長法によって $\text{SiO}_2$ 膜等の絶縁膜を形成する方法およびこの気相成長膜を用いる半導体装置に関するものである。

半導体装置の高集積化を図る有力な手段として、多層配線技術が進んできているが、それに伴い、多層配線構造に最適な層間絶縁膜の形成方法が要求されている。最近では、金属配線のストレスマイグレーションによる断線や熱応力によるデバイスの歪み等を少なくするために、形成方法の低溫化が要求されている。

## (従来の技術)

従来より、気相成長法(以下、CVD法という)により $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法として種々なものが提案されており、特に低溫で形成可能な代表的な方法として、以下に示すものがある。

る場合には不向きである。また、プラズマ放電によりすべての化学結合が破壊され易く、良質の膜が得られるとは限らない。また、反応室内部を構成する金属原子等の不純物が混入して汚染の原因となる可能性が大きいし、ステップカバレッジも悪いという問題がある。更にパーティクルの発生も多い。

(3) TEOS- $\text{O}_2$ 法

この方法は、TEOS (Tetra-Ethyl-Ortho-Silicate,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , アルコキシシラン)を $\text{O}_2$ (オゾン)で分解して $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法である。

この方法によれば、TEOSが安全な物質であること、ステップカバレッジが良好であること、パーティクルの発生も少ないこと、反応が表面律速であることによるその他の種々の利点を有しており、上記(1)  $\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ 法および(2)  $\text{SiH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$ 等のプラズマCVD法が示す欠点を解決する。

(1)  $\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ 法

$\text{SiH}_4$ - $\text{O}_2$ 系のガスを用い、350~450℃の温度下で、 $\text{SiH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ の反応により、 $\text{SiO}_2$ 膜を半導体基板上に堆積させる方法である。この反応は気相中で起こり、 $\text{SiO}_2$ 膜は単に堆積によって形成されるものである。

この方法によれば、パーティクルが多く発生し膜質が劣化するとともに、膜中に水分が取り込まれ易く、信頼性に欠けるという問題がある。またステップカバレッジが劣っているので、該膜上に形成された配線の断線の問題もある。更に、反応ガスとして使用される $\text{SiH}_4$ は自燃性であるため、十分注意しなければならない。このため、取扱いが煩雑になるという問題がある。

(2)  $\text{SiH}_4$ - $\text{N}_2\text{O}$ 等のプラズマCVD法

300~400℃の低溫で $\text{SiO}_2$ 膜を形成できる利点を有するが、荷電粒子を利用する成膜プロセスであるため、デバイスに与えるダメージが大きく、特に微細化デバイスやVLSI構造に使用する

## (発明が解決しようとする課題)

しかし、TEOS- $\text{O}_2$ 反応により $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法によれば、 $\text{SiO}_2$ 膜の堆積レートが $\text{O}_2$ 濃度に依存し、また $\text{O}_2$ 濃度が低くなるに従い(ほぼ3%以下)、膜質が必ずしも十分でなくなり、かつ段差部でのステップカバレッジもフロー形状から等方性へと変化するもので、層間絶縁膜として使用する場合の難点となっている。

更に、下地が熱 $\text{SiO}_2$ 膜の場合、 $\text{O}_2$ 濃度を高くするに従って、成膜表面の凹凸が激しくなり、配線の断線等の不良発生の原因となる可能性がある。

また、TEOS- $\text{O}_2$ 反応は完全に表面反応と言うわけではないので、パーティクル発生の可能性も高い。

このように、従来のTEOS- $\text{O}_2$ 反応によって $\text{SiO}_2$ 膜を形成する方法によれば、膜質、段差でのカバレッジ、成膜の表面状態および成膜の堆積レート等が $\text{O}_2$ 濃度に依存し、安定した $\text{SiO}_2$ 膜を形成することが常にできるとは限らない。

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みなされた

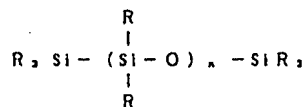
ものであり、製造管理が容易、堆積レートが一定、膜質が良く、かつ段差部でのカバレッジ等も良好な新規な気相成長方法の提供を目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記課題は、

シリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物とオゾンとを反応させて $\text{SiO}_2$ 膜を形成することを特徴とする気相成長膜の形成方法により解決される。

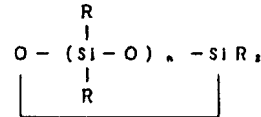
前記シリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物としては、



で表される環状シロキサン化合物がある。

これらの化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン等がある。

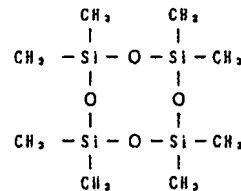
または、



で表される環状シロキサン化合物がある。

ここで、Rはアルキル基を示し、該R中には、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{H}$ 基、 $-\text{C}-\text{OH}$ 基、 $-\text{CHO}$ 基や、 $-\text{C}=\text{O}$ 基等の親水性の基は含まない。  
 $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

例えば、以下の分子式で示されるOMCTS (Octa-methyl Cyclo Tetra Siloxane) やヘキサメチルシクロトリシロキサン等がある。



また、本発明の気相成長法により、PSG膜、

BSG膜またはBPSG膜を形成する場合には、上記シリコン-酸素結合を2個以上含むポリシロキサン化合物とオゾンに、リンやボロン等を含む不純物ガスを加えて反応させる。

(作用)

本発明の気相成長法には、次のような特徴がある。

①反応は主として表面で起こり、気相中で起こらない。このため、パーティクルの発生が極めて少ない。なお、ヒータ、サセプタ等の上では堆積が起きるが、膜は極めて緻密であってフレーク状になっていないので、パーティクル発生源とはならない。

② $\text{O}_2$ 濃度に依存することなく、安定して次のような性質を備えた良質の膜が得られる。

(a) 膜中の水分含有率が低く、かつ吸湿性が少ない。

(b) 絶縁性が良好で、リーク電流が少ない。

(c) 膜の収縮率が小さく、ストレス(引っ張

り応力)が小さい。

(d) エッチングレートが一定である。

③ステップカバレッジはフロー形状で、深い溝内にもボイド(空隙)の発生させることなく埋込むことができ、従来のどの方法よりも優れている。

④1分子中に2ヶ以上の $\text{Si}-\text{O}$ 結合を含むので、従来の $\text{TEOS}-\text{O}_3$ 法(1分子中に1ヶの $\text{Si}-\text{O}$ 結合を含む)に比べて、膜堆積速度を高めることができる。

(実施例)

次に図を参照しながら本発明の実施例について説明をする。

第1図は、本発明の実施例に係るCVD法を用いる製造装置の概略図である。

図において、2a~2dは流量計(MFC)、4b~4hはバルブであり、6は酸素( $\text{O}_2$ )をオゾン( $\text{O}_3$ )に変えるオゾン発生器、8はほぼ40~65℃の温度に設定されるOMCTS溶液、

10はほぼ50～60℃に設定されるTMPO (Tri-methyl phosphate)溶液、4はほぼ5～50℃に設定されるTEB (Tri-ethyl borate)溶液である。

また、14はチャンバ、16はヒータ、18はガス流出用ヘッド、20はガス排出22a、22bは成膜の対象となるウエハである。

SiO<sub>2</sub>膜を形成するときには、第1図の製造装置において、バルブ4a～4dを開ける。これにより、O<sub>2</sub>ガスとキャリアガスN<sub>2</sub>を介してOMCTSガスとが供給され、OMCTS-O<sub>2</sub>反応により、ウエハ22a、22b上にSiO<sub>2</sub>膜が形成される。

また、PSG膜を形成するときには、バルブ4a～4fを開ける。これにより、O<sub>2</sub>ガスとキャリアガスN<sub>2</sub>を介してOMCTSガス、TMPOガスとが供給され、OMCTS-TMPO-O<sub>2</sub>反応により、ウエハ22a、22b上にPSG膜が形成される。

更に、BSG膜を形成するときには、バルブ4

a～4d、4g、4hを開ける。これにより、O<sub>2</sub>ガスとキャリアガスN<sub>2</sub>を介してOMCTSガス、TEBガスとが供給され、OMCTS-TEB-O<sub>2</sub>反応により、ウエハ22a、22b上にBSG膜が形成される。

BPSG膜を形成するときには、バルブ4a～4hを開ける。これにより、O<sub>2</sub>ガスとキャリアガスN<sub>2</sub>を介してOMCTSガス、TMPOガス、TEBガスとが供給され、OMCTS-TMPO-TEB-O<sub>2</sub>反応により、ウエハ22a、22b上にBPSG膜が形成される。

第2図～第6図は、本発明のCVD法により、形成したSiO<sub>2</sub>膜の実験結果を説明する図である。

#### (1) 堆積レート

まず、第2図は、O<sub>2</sub>濃度とSiO<sub>2</sub>膜の堆積レートとの関係を示す図であり、横軸はO<sub>2</sub>濃度(%)、縦軸は堆積レートである。堆積条件は400℃、OMCTS溶液温度(ソース温度)は40℃、キャリアガスN<sub>2</sub>流量4.0SLMである。

#### (2) エッチングレート

第3図は本発明のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜のエッチングレート(A/min)のO<sub>2</sub>濃度(%)変化の状態を示す図である。

図において、白丸印は下地がSi膜、黒丸印は下地が熱SiO<sub>2</sub>膜を示しており、いずれの場合もO<sub>2</sub>濃度が1%以上ではSiO<sub>2</sub>膜のエッチングレートがほぼ一定で、安定している。このため、該SiO<sub>2</sub>膜をエッチングしてパターン形成するときの制御が容易となる。

#### (3) 収縮率

第4図は本発明のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜の収縮率(%)のO<sub>2</sub>濃度(%)に対する変化の状態を示す図である。このときの収縮率の測定は、アニール(850℃、30sec、N<sub>2</sub>)前後の膜厚の測定によって行った。この場合も、オゾン濃度の依存性はほとんどみられず、かつ収縮率は極めて低く、膜が緻密で良質であることがわかる。

図において、白丸印は下地がSi膜、黒丸印は下地が熱SiO<sub>2</sub>膜を示しており、いずれの場合もO<sub>2</sub>濃度が1%以上では、堆積レートがほぼ一定で、安定している。このため、製造上のプロセス制御が容易となる。

また、プロセス条件を同一にして、従来のTEOS-O<sub>2</sub>法によるものと、堆積レートを比較した。

#### ープロセス条件ー

- ① 基板温度400℃
- ② ソース温度65℃(飽和蒸気圧20mmHg)
- ③ O<sub>2</sub>濃度40,000ppm
- ④ キャリアガスN<sub>2</sub>流量3.5SLM

の下で、

従来のTEOS-O<sub>2</sub>法では、1,000 A/minに対し、OMCTS-O<sub>2</sub>法では、2,200 A/minであった。

このように、本発明によれば、TEOS-O<sub>2</sub>法に比べて2倍以上の堆積レートが得られるので、スループットの向上が可能となる。

## (4) ストレス

第5図は本発明のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜のストレスの変化を示す図であり、横軸はO<sub>2</sub>濃度(%), 縦軸はストレス(10<sup>8</sup>dyne/cm<sup>2</sup>), パラメータは時間である。なお、測定は、膜のソリを測定することによって行った。

実際のウエハプロセスにおいては、堆積直後よりも、少し後のストレスの値の方に意味がある。この場合もO<sub>2</sub>濃度依存性が小さく、かつストレスの値自体も小さいものであった。

## (5) 水分の含有状態

第6図は本発明のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜中の水分の含有状態を赤外線吸収法(IR法)によって測定した図であり、横軸は赤外線の波数(cm<sup>-1</sup>), 縦軸は相対的吸収度を示している。すなわち、縦軸の数値は絶対値としては特別の意味をもっていない。

図のように、水分子(H<sub>2</sub>O)を構成するOH基の存在を示す950 (cm<sup>-1</sup>)付近での赤外線の吸

EOS法によるもので、堆積SiO<sub>2</sub>膜はフロー形状で、その上に形成される配線の信頼性が劣化することもある。

同図(e)と同図(f)はそれぞれO<sub>2</sub>濃度が0.6%, 4%のときの本発明のOMCTS法によるもので、堆積SiO<sub>2</sub>膜はフロー形状で、その上に形成される配線の断線は生じにくい。

このように、本発明のOMCTS法で形成したSiO<sub>2</sub>膜は、O<sub>2</sub>濃度に依存することなく、段差部において常にフロー形状で堆積されるため、その上に形成される配線の断線は生じにくいので、半導体装置の多層配線等に適用すれば、有効である。

また、アスペクト比5の溝(幅0.8 μm, 深さ4 μm)に本発明のOMCTS法(濃度0.6%, 4%)を用いて、SiO<sub>2</sub>膜を形成したが、ボイドの発生なしに埋込むことができた。

## (発明の効果)

以上説明したように、本発明のOMCTS-O<sub>2</sub>法によれば、従来のCVD法、特にTEOS-O<sub>2</sub>

収度は極めて低く、水分が少なく、かつ吸水性も少ない良質の成膜であることを示している。

## (6) カバレッジ

第7図(a)~(f)は、本発明のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜と従来のCVD法により作成したSiO<sub>2</sub>膜の段差部でのカバレッジの状態を比較する図である。このような段差は電極や配線等を形成したときに生じる。

同図(a)は従来のSiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>法によるもので、段差部でくびれが生じており、その上に形成する配線の断線が生じ易い。また、同図(b)は従来のプラズマ法によるもので、段差部の形状がそのまま堆積SiO<sub>2</sub>膜に反映し、同様にその上に形成する配線の信頼性が劣化することがある。

同図(c)はO<sub>2</sub>濃度が0.6%のときの従来のTEOS法によるもので、堆積は等方的で、段差部の形状が反映し、その上に形成する配線の断線が生じ易い。

同図(d)はO<sub>2</sub>濃度が4%のときの従来のT

法に比べて、膜の成長速度がO<sub>2</sub>濃度に依存せず、かつ高いので、量産性に富み、製造工程管理が容易という利点がある。

また、反応が表面で行われるため、パーティクルの発生が極めて少ないので、該パーティクルを原因とする半導体装置の歩留り低下を防止できるとともに、膜質が緻密で、吸水性が少ないので、半導体装置の信頼性が向上する。

更に、該膜はアスペクト比の大きい溝に対して、ボイドの発生を伴うことなく完全に埋込むことができるとともに、段差の角部においても膜がフロー形状に形成されるので、その上に形成された配線は断線が少ないものとなる。

従って、本発明のCVD法により層間絶縁膜等を形成すれば、信頼度の高い多層配線構造の半導体装置を作成することが可能となる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例方法を適用する製造装置の概略図、

第2図は、オゾン濃度に対する堆積レートの変

化を示す図、

第3図は、オゾン濃度に対するエッチングレートの変化を示す図、

第4図は、オゾン濃度に対する $\text{SiO}_2$ 膜の収縮率の変化を示す図、

第5図は、オゾン濃度に対する $\text{SiO}_2$ 膜のストレス変化を示す図、

第6図は、赤外線吸収測定により、OH基の含有度を示す図、

第7図は、本発明方法と従来方法のステップカバレッジの比較図である。

(符号の説明)

2a～2d…流量計

4a～4h…バルブ、

6…オゾン発生器、

8…OMCTS溶液、

10…TMPO溶液、

12…TEB溶液、

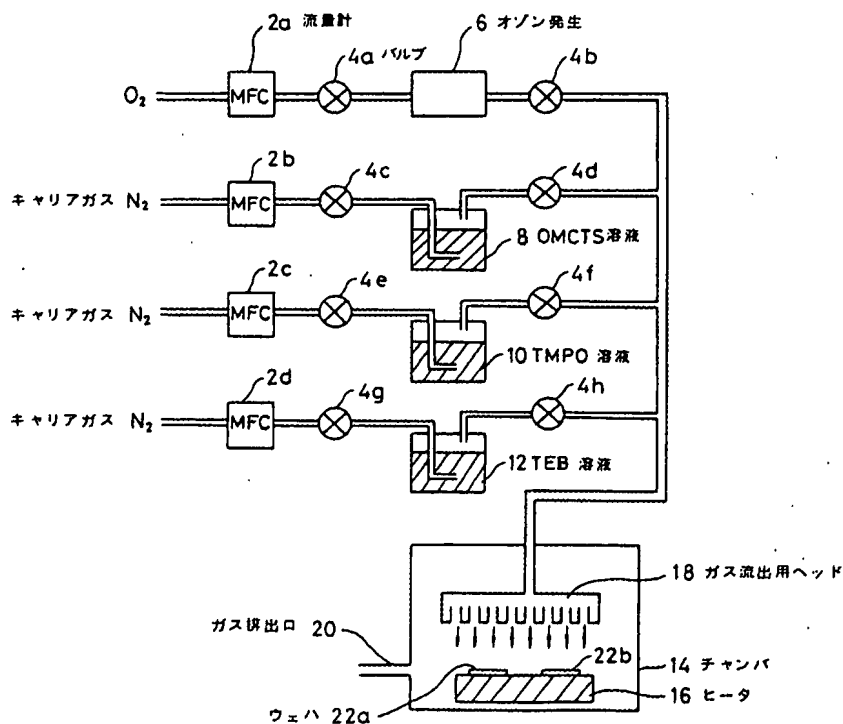
14…チャンバ、

16…ヒータ、

18…ガス流出用ヘッド、

20…ガス排出口、

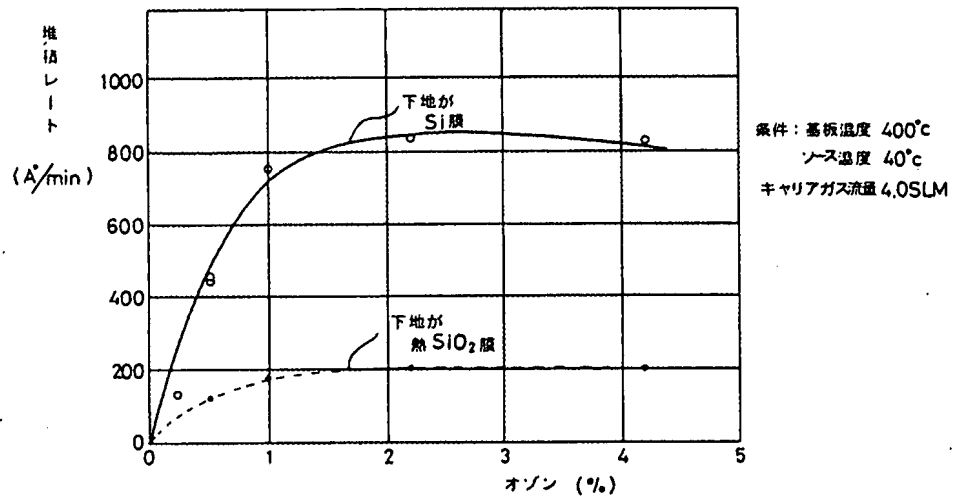
22a, 22b…ウエハ。



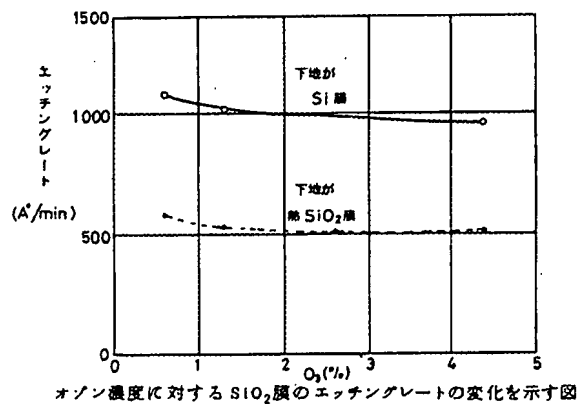
本発明の実施例方法を適用する製造装置の概略図

第1図

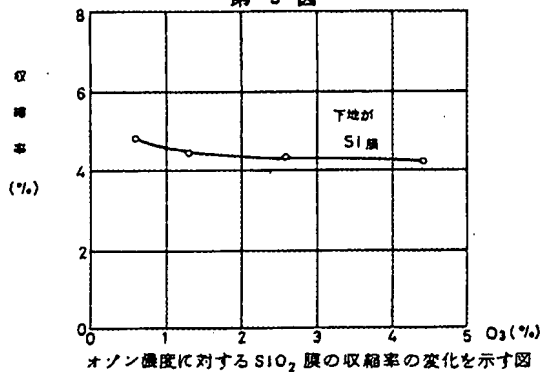


オゾン濃度に対する SiO<sub>2</sub> 膜堆積レートの変化を示す図

第 2 図



第 3 図



第 4 図

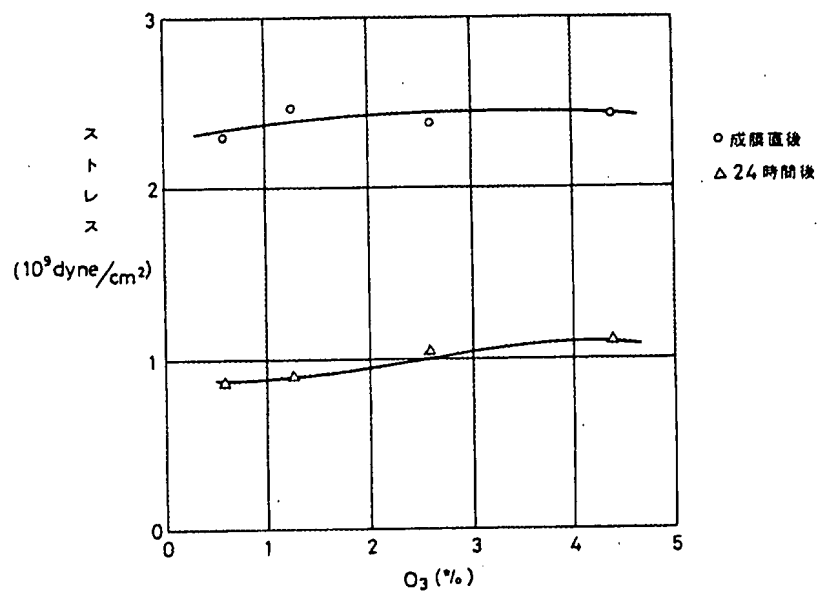
(a) SiH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub> 法

(b) プラズマ法

(c) TEOS 法 (O<sub>2</sub> 濃度 0.6%)(d) TEOS 法 (O<sub>2</sub> 濃度 4%)(e) OMCTS 法 (O<sub>2</sub> 濃度 0.6%)(f) OMCTS 法 (O<sub>2</sub> 濃度 4%)

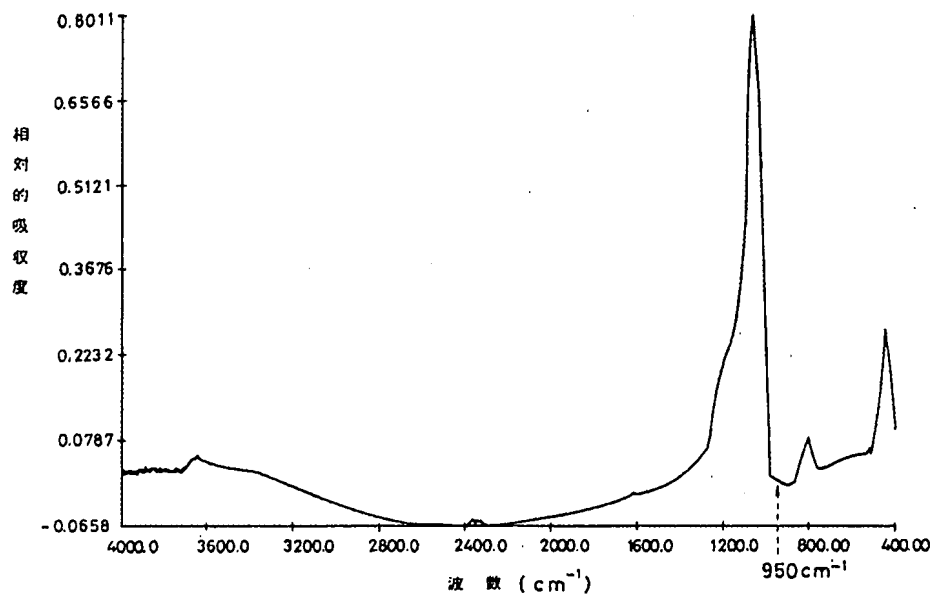
本発明方法と従来方法のステップカバレッジの比較図

第 7 図



オゾン濃度に対するSiO<sub>2</sub>膜のストレス変化を示す図

第 5 図



赤外線吸収測定により、OH基の含有度を示す図

第 6 図